

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-037841

(43)Date of publication of application : 06.02.2002

(51)Int.Cl.

C08G 18/58

C08G 18/16

C09K 3/10

(21)Application number : 2000-223492

(71)Applicant : YOKOHAMA RUBBER CO LTD:THE

(22)Date of filing : 25.07.2000

(72)Inventor : SUGA KAZUO

**(54) ONE COMPONENT HUMIDITY CURABLE RESIN COMPOSITION****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a one component humidity curable resin composition useful for a sealing material in the field of civil engineering, architecture, a building material or the like, excellent in storage stability, and with a fast curing speed after taking out from a container and giving a flexible cured product.

**SOLUTION:** The one component humidity curable resin composition is obtained from (A) bifunctional urethane prepolymer, (B) a ketone or an aldehyde ketimine having ketimine bond (C=N) derived from an amine, and branched carbon or ring membered carbon bonded in the  $\alpha$ -position of at least one side of the ketimine carbon or nitrogen and (C) an epoxy resin.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

 CLAIMS
 

---

[Claim(s)]

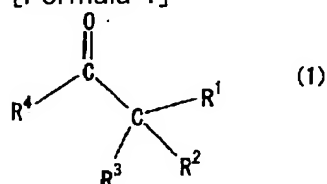
[Claim 1] (A) A 1 liquid type moisture hardenability resin constituent containing ketimine of structure which has ketimine (C=N) association drawn from 2 organic-functions mold urethane prepolymer, the (B) ketone or an aldehyde, and an amine, and branching carbon or ring member carbon combined with one [ at least ] alpha position of this ketimine carbon or nitrogen, and the (C) epoxy resin.

[Claim 2] A 1 liquid type moisture hardenability resin constituent according to claim 1 to which the 2 organic-functions mold urethane prepolymer (aforementioned [ A ]) is led from diisocyanate and diol.

[Claim 3] A 1 liquid type moisture hardenability resin constituent according to claim 1 or 2 which said branching carbon or ring member carbon has combined with ketimine carbon in the aforementioned (B) ketimine.

[Claim 4] A 1 liquid type moisture hardenability resin constituent according to claim 3 with which the aforementioned (B) ketimine is obtained using a ketone or aldimine shown by the following formula (1).

[Formula 1]



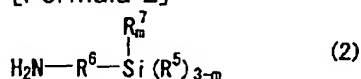
(The inside of a formula, the alkyl-group R2: methyl group of the R1: carbon numbers 1-6 or an ethyl-group R3: hydrogen atom and a methyl group, or ethyl-group R4 : A hydrogen atom or methyl group)

[Claim 5] A 1 liquid type moisture hardenability resin constituent according to claim 3 or 4 which a methylene group has combined with ketimine nitrogen in claims 3 or 4.

[Claim 6] A 1 liquid type moisture hardenability resin constituent according to claim 3 to 5 with which the aforementioned (B) ketimine has said ketimine association two or more in intramolecular.

[Claim 7] Silicon content ketimine in which the aforementioned (B) ketimine contains an amine component drawn from amino alkoxy silane shown by the following formula (2), or a 1 liquid type moisture hardenability resin constituent according to claim 1 to 6 which is the polycondensation object.

[Formula 2]



(R5 : -- divalent hydrocarbon-group R7: alkoxy group m : 1 which may contain the alkyl group of carbon numbers 1-6, the alkoxy group of carbon numbers 1-6, or the univalent siloxane derivative R6 : nitrogen atom, and 2 or 3)

[Claim 8] A 1 liquid type moisture hardenability resin constituent according to claim 7 with which the aforementioned (B) ketimine has an epoxy group and an alkoxy silyl radical in 1 intramolecular including a radical further drawn from epoxy group content alkoxysilane.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] It is excellent in storage stability, and hardening of this invention at the time of moreover taking out from a container is quick, the existing flexible hardened material is obtained and it relates to engineering works, construction, and the 1 liquid type moisture hardenability resin constituent useful as a sealing material in the building-materials field.

[0002]

[Description of the Prior Art] An isocyanate compound reacts in a curing agent and ordinary temperature, such as an amine, a urethane bond is formed, and it is known that a hardened material will be obtained easily. When this isocyanate compound and amine are stored by the mixed state, there is a trouble that gelation arises, or a hardening reaction advances and storage stability is inferior during storage. For this reason, it has been used as the so-called 2 liquid type usually mixed at the time of an activity. In recent years, as for the curing agent constituent, one liquefaction is desired from the convenience on an activity. Especially, flexibility is in the hardened material itself, it excels in storage stability, moreover a 1 liquid type room-temperature-setting nature constituent with a good cure rate is expected, and many things are studied. For example, in JP,7-292059,A, an epoxy resin is mixed to the poly isocyanate and an urethane prepolymer, and the constituent using ketimine and enamine as a curing agent is indicated. Ketimine and enamine are stabilization compounds under the nonexistence of water, and under existence of water, since it hydrolyzes easily and becomes an activity amine, acting as a curing agent with the moisture in air is known. However, gelation advances in this official report at the time of storage, and it is not enough as storage stability for it for there to be no detailed description to ketimine or enamine, and to have used general-purpose ketimine and enamine. Moreover, in JP,7-97559,A, the adhesives constituent which masks an isocyanate radical and is mixed is proposed. However, with this technology, in order to give the flexibility of a hardened material, when making [ more / still ] the content of an isocyanate system compound, it was a problem that the viscosity R/C after long duration storage tends to become high.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The viscosity R/C after long duration storage is low excellent in storage stability, it is hypoviscosity and it is [ the purpose of this invention has quick hardening at the time of moreover taking out from a container, and ] offering the 1 liquid type moisture hardenability resin constituent with which the hardened material excellent in flexibility is obtained.

[0004]

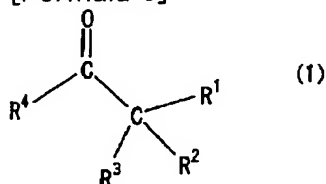
[Means for Solving the Problem] this invention persons came to complete a header and this invention for a hardened material which hardening at the time of a constituent which contained an epoxy resin and ketimine of specific structure in 2 organic-functions mold urethane prepolymer drawn from diol and diisocyanate being hypoviscosity, and viscosity R/C excelling [ constituent ] in storage stability low also after long duration storage, and moreover taking out from a container was quick, and was excellent in flexibility being obtained to this technical

problem.

[0005] That is, this invention has ketimine (C=N) association drawn from (A) 2 organic-functions mold urethane prepolymer, the (B) ketone or an aldehyde, and an amine, and offers a 1 liquid moisture hardenability resin constituent containing ketimine of structure which branching carbon or ring member carbon combined with one [ at least ] alpha position of this ketimine carbon or nitrogen, and the (C) epoxy resin. Here, it is desirable that the 2 organic-functions mold urethane prepolymer (aforementioned [ A ]) is drawn from diisocyanate and diol. Moreover, in the aforementioned (B) ketimine, it is desirable that said branching carbon or ring member carbon has combined with ketimine carbon, and it is desirable that the aforementioned (B) ketimine is obtained using a ketone or aldimine shown by the following formula (1).

[0006]

[Formula 3]

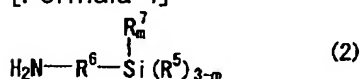


(The inside of a formula, the alkyl-group R2:methyl group of the R1:carbon numbers 1-6 or an ethyl-group R3:hydrogen atom and a methyl group, or ethyl-group R4 : A hydrogen atom or methyl group)

[0007] Moreover, in the aforementioned (B) ketimine, it is desirable that the methylene group has combined with ketimine nitrogen. Furthermore, it is desirable that the aforementioned (B) ketimine has said ketimine association two or more in intramolecular. Moreover, it is desirable that they are the silicon content ketimine in which the aforementioned (B) ketimine contains the amine component drawn from the amino alkoxysilane shown by the following formula (2), or its polycondensation object.

[0008]

[Formula 4]



(R5 : -- divalent hydrocarbon-group R7:alkoxy group m :1 which may contain the alkyl group of carbon numbers 1-6, the alkoxy group of carbon numbers 1-6, or the univalent siloxane derivative R6 :nitrogen atom, and 2 or 3)

Moreover, it is desirable that the aforementioned (B) ketimine has an epoxy group and an alkoxy silyl radical in 1 intramolecular including the radical further drawn from epoxy group content alkoxysilane.

[0009]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained concretely. The 1 liquid type moisture hardenability resin constituent concerning this invention contains the following (A) urethane prepolymers of specific structure, (B) ketimine of specific structure, and the (C) epoxy resin. First, each of these components contained in the hardenability resin constituent of this invention are explained.

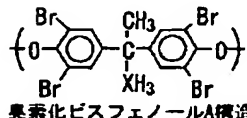
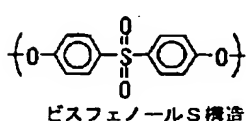
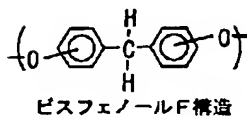
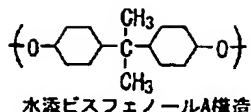
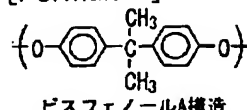
[0010] (A) The urethane prepolymer used by urethane prepolymer this invention is 2 organic-functions mold urethane prepolymer which has two isocyanate radicals (NCO) in intramolecular, and is 2 organic-functions mold urethane prepolymer drawn from diisocyanate and diol preferably. Specifically as an urethane prepolymer of this invention, the adduct of diisocyanate and low-molecular diols, diisocyanate, the urethane prepolymer drawn from polyether diol, polyester diol, etc. are mentioned.

[0011] Especially the diisocyanate used for this invention is not limited, but well-known diisocyanate can be conventionally used for it. Specifically Ethylene di-isocyanate, propylene diisocyanate, Tetramethylene di-isocyanate, hexamethylene di-isocyanate (HDI), Or aliphatic



[0019].

[Formula 7]



[0020] What has one sort chosen from the alkylene oxide drawn from diols, such as ethyleneoxide, propylene oxide, and butylene oxide (tetramethylen oxide), styrene oxide, and a bisphenol frame as polyether diol drawn from the above-mentioned low-molecular diols and/or aromatic series diols or two sorts or more is mentioned. As an example of polyether diol, a polyethylene glycol, a polypropylene glycol (PPG), ethyleneoxide / propylene oxide copolymer, a polytetramethylene ether glycol (PTMEG), etc. are mentioned. Polyether diol including the polyether diol obtained from the diol which has a bisphenol frame, and low-molecular diols as polyether diol which has a bisphenol frame, for example, said bisphenol A structure, and ethyleneoxide and a propylene oxide unit is mentioned.

[0021] Moreover, as polyester diol, a condensate (condensed system polyester diol) with the above-mentioned low-molecular diols and/or aromatic series diols, and a polybasicity carboxylic acid, lactone system diol, polycarbonate diol, etc. are mentioned. As a polybasicity carboxylic acid which forms the above-mentioned condensed system polyester diol, hydroxycarboxylic acid, such as a resultant of a glutaric acid, an adipic acid, an azelaic acid, a pimelic acid, a suberic acid, a sebacic acid, a terephthalic acid, isophthalic acid, dimer acid, other low-molecular carboxylic acids, an oligomer acid, castor oil, castor oil, and ethylene glycol, etc. is mentioned. As lactone system diol, ring-opening-polymerization objects, such as propione lactone and a valerolactone, etc. are mentioned.

[0022] The polyester diol obtained from the condensed system polyester diol obtained using the diol which replaces with the above-mentioned low-molecular diols, or has a bisphenol frame with low-molecular diols as polyester diol which has a bisphenol frame, for example, the polyester diol obtained from bisphenol A and castor oil, bisphenol A, castor oil, and ethylene glycol and propylene glycol is mentioned.

[0023] In case an urethane prepolymer is compounded, the polymer diol which has further carbon-carbon bondings, such as acrylic diol, polybutadiene diol, and polybutadiene diol by which hydrogenation was carried out, in a principal chain frame can also be used. Two or more sorts of above-mentioned diols can also be used together.

[0024] As a suitable example of 2 organic-functions mold urethane prepolymer of this invention, the urethane prepolymer obtained using a polypropylene glycol, a polytetramethylene ether glycol, etc. as diol is mentioned, for example.

[0025] Moreover, 2 organic-functions mold urethane prepolymer which has a bisphenol frame is also mentioned preferably, and 2 organic-functions mold urethane prepolymer which has especially the bisphenol A frame is mentioned preferably. Two organic-functions mold urethane prepolymer obtained using the polyether diol specifically compounded as diol from the polyester diol and bisphenol A which are compounded from bisphenol A and castor oil, and ethyleneoxide and propylene oxide is used preferably.

[0026] In this invention, if 2 organic-functions mold urethane prepolymer which has the above bisphenol frames is used as a (A) urethane prepolymer, the adhesive property which was



excellent also to porosity mortar adherend can be discovered.

[0027] This urethane prepolymer may contain two or more sorts of diol components, and may contain the bisphenol frame and the diol component of other structures. Moreover, two or more sorts of bisphenol frames may be contained. When it has a bisphenol frame, if especially the content for the bisphenol structured division in an urethane prepolymer is not limited but contains the bisphenol frame component in % of the amount of 1-50 mols in diol, it can fully discover the above properties and is desirable.

[0028] Especially the manufacture method of the urethane prepolymer of this invention is not limited, but can be manufactured by the method usually used. That is, the above-mentioned diisocyanate and diol are mixed, and heating churning is carried out and it is made to react at 50-100 degrees C. a mixing ratio -- the hydroxyl group (OH) of diol -- as for an unreacted NCO radical, the isocyanate radical (NCO) of the diisocyanate per piece exists by two averages in = (NCO/OH)2.1-1.5 and the urethane prepolymer which are 1.9-1.7 preferably and is obtained. Moreover, urethane-ized catalysts, such as an organic tin compound, an organic bismuth, and an amine, can also be used if needed.

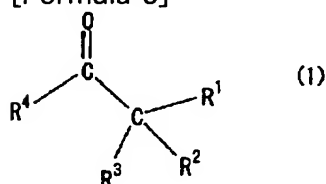
[0029] (B) Call ketimine the compound which has C=N association drawn from a ketone or an aldehyde, and an amine in ketimine this invention. Therefore, in this specification, it is used with ketimine in the semantics also containing the aldimine which has  $\text{HC=N}$  association. The ketimine used by this invention has ketimine (C=N) association drawn from a ketone or an aldehyde, and an amine, and has the structure which branching carbon or ring member carbon combined with one [ at least ] alpha position of this ketimine carbon or nitrogen. namely, the alpha position of ketimine C=N association -- \*\* -- it has the high radical. Even if ring member carbon is carbon which constitutes a ring, it may be carbon which constitutes alicycle here.

[0030] the \*\* above in this invention -- as the ketimine which has a high radical -- concrete -- \*\* \*\*\*\*\* -- \*\* led to the alpha position of the ketimine which has in intramolecular ketimine (C=N) association which the high radical combined two or more, and \*\* ketimine carbon from the ketone or the aldehyde -- the silicon content ketimine containing the amine component which has a high radical and is drawn from amino alkyl alkoxysilane, or its polycondensation ketimine \*\* is mentioned.

[0031] In the above-mentioned \*\* and \*\*, in case branching carbon or ring member carbon is introduced into the alpha position of ketimine carbon, the ketone or aldehyde which has a letter hydrocarbon group of branching or a cyclic-hydrocarbon radical is used for the alpha position of a carbonyl group. The ketone or aldehyde which specifically has cyclic-hydrocarbon radicals, such as diisopropyl keton and the ketone which has the letter hydrocarbon group of branching shown by the following formula (1) or an aldehyde, propiophenone, a benzophenone, a benzaldehyde, and a cyclohexane cull BOKUSU aldehyde, is mentioned. These can also be used together.

[0032]

[Formula 8]



(The inside of a formula, the alkyl-group R2:methyl group of the R1:carbon numbers 1-6 or an ethyl-group R3:hydrogen atom and a methyl group, or ethyl-group R4 : A hydrogen atom or methyl group)

[0033] As the ketone shown by the above-mentioned formula (1), or an aldehyde, a methyl t-butyl ketone (MTBK), methyl isopropyl ketone (MIBK), a PIBARU aldehyde (trimethyl acetaldehyde), the isobutyraldehyde (CH<sub>3</sub>) (2 CHCHO) that branching carbon combined with the carbonyl group are mentioned.

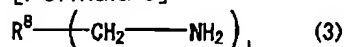
[0034] Moreover, although the above-mentioned ketimine \*\* has C=N association two or more in

intramolecular, such ketimine is usually obtained by intramolecular using the polyamine which has an amino group two or more. the \*\* above to the alpha position of the ketimine nitrogen led from this polyamine -- in order to obtain the ketimine which has a high radical, the polyamine of PPG (s) (for example, San Techno Chemical Jeffamine D230, Jeffamine D400, etc.) which the amino group combined with 2, the 5-dimethyl -2, 5-hexamethylenediamine, a MENSENJI amine, 1, 4-screw (2-amino-2-methylpropyl) piperazine, and the propylene branching carbon of molecule both ends can be used.

[0035] the inside of the above-mentioned ketimine \*\* -- ketimine carbon -- \*\* -- by using with the urethane prepolymer (A) of said specific structure, since the 1 liquid mold-curing nature constituent excellent in both storage stability and especially hardenability (cure rate) is obtained, what the high radical combined and methylene has combined with ketimine nitrogen is desirable. In order to introduce a methylene group into the above-mentioned ketimine nitrogen, the polyamine shown by the following formula (3) can be used.

[0036]

[Formula 9]



(Inside of a formula, R<sup>8</sup> : hydrocarbon-group I : Univalent 2-6 which consists of a hydrogen atom or the saturation chain of carbon numbers 1-20, a partial saturation chain, a saturation ring, a partial saturation ring (a ring is included), etc.)

[0037] As an example of the polyamine shown by the above-mentioned formula (3)

Ethylenediamine, propylenediamine, butylene diamine, diethylenetriamine, Triethylenetetramine, tetraethylenepentamine, pentaethylenhexamine, A hexamethylenediamine, a trimethyl hexamethylenediamine, N-aminoethyl piperazine, 1, 2-diaminopropane, iminobis propylamine, methyliminobispropylamine, The diamine of the polyether frame which the methylene group combined with the amine (San Techno Chemical Jeffamine EDR148) nitrogen of H<sub>2</sub> N(CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> O)<sub>2</sub> 2 (CH<sub>2</sub>) NH<sub>2</sub> etc., 1, a 5-diamino-2-methyl pentane (E. I. du Pont de Nemours Japan MPMD), Meta-xylene diamine (MXDA), a polyamide amine (the Sanwa chemistry company make X2000), Isophorone diamine, 1, a 3-bis-aminomethyl cyclohexane (1 by Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc., 3BAC), A 1-cyclohexylamino-3-amino propane, 3-aminomethyl - 3, 3, 5-TORIMECHIRU-cyclohexylamine, the diamine (NBDA by Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.) of a norbornane frame, etc. are mentioned. Also in these, 1, a 3-bis-aminomethyl cyclohexane (1 3BAC), norbornane diamine (NBDA), meta-xylylene diamine (MXDA), Jeffamine EDR148 (trade name), and a polyamide amine are desirable.

[0038] Also among the above ketimine \*\*s, as a suitable example, methyl isopropyl ketone (MIPK) or a methyl t-butyl ketone (MTBK), The thing, the methyl isopropyl ketone (MIPK), or the methyl t-butyl ketone (MTBK) obtained from Jeffamine EDR148 (dimethylene amine of a polyether frame), The thing, the methyl isopropyl ketone (MIPK), or the methyl t-butyl ketone (MTBK) obtained from a 1 and 3-bis-aminomethyl cyclohexane (1 3BAC), The thing, the methyl isopropyl ketone (MIPK), or the methyl t-butyl ketone (MTBK) obtained from the dimethylene amine (NBDA) of a norbornane frame, What is obtained from the thing, the methyl isopropyl ketone (MIPK) or the methyl t-butyl ketone (MTBK) obtained from meta-xylylene diamine (MXDA), and a polyamide amine (X2000) is mentioned. Also in these, especially the thing obtained from the thing and MIPK which are obtained from MIPK or MTBK, and NBDA, and 1 and 3BAC is very excellent in hardenability. Moreover, what is obtained from MIPK or MTBK, and X2000 discovers the adhesive property which was excellent to the humid side.

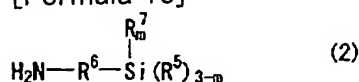
[0039] As aldimine, moreover, a PIBARU aldehyde and norbornane diamine (NBDA), Combination with a 1 and 3-bis-aminomethyl cyclohexane (1 3BAC) or Jeffamine EDR148, and meta-xylylene diamine (MXDA); Isobutyraldehyde, Combination with a norbornane diamine (NBDA), 1, and 3-bis-aminomethyl cyclohexane (1 3BAC) or Jeffamine EDR148, and meta-xylylene diamine (MXDA); A cyclohexane cull BOKUSU aldehyde and norbornane diamine (NBDA), What is obtained from combination with a 1 and 3-bis-aminomethyl cyclohexane (1 3BAC) or Jeffamine EDR148, and meta-xylylene diamine (MXDA) etc. is desirable.

[0040] The above ketimine \*\*s can carry out the heating reflux of a ketone or an aldehyde, and the polyamine under a non-solvent or solvent existence, such as benzene, toluene, and a xylene, and can be obtained by making it react, removing with azeotropy the water from which it is desorbed.

[0041] Ketimine \*\* is silicon content ketimine drawn from the amino alkoxy silane shown by the following formula (2). this ketimine -- said \*\* -- a high radical is drawn from the alpha position, i.e., the ketone, or aldehyde of ketimine carbon, and the mode of this portion is the same as said ketimine \*\*.

[0042]

[Formula 10]

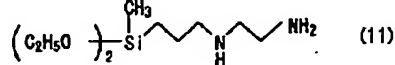
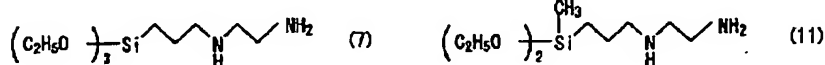
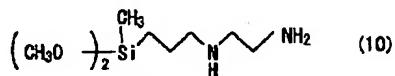
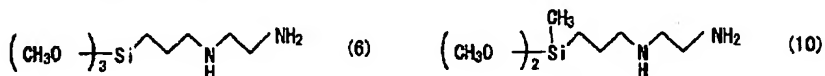
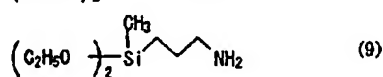
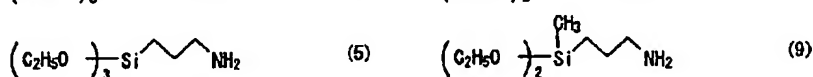
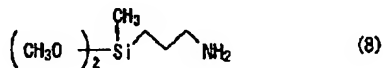


[0043] The inside of a formula (2), and R5 They are the alkyl group of carbon numbers 1-6, the alkoxy group of carbon numbers 1-6, or a univalent siloxane derivative. As an alkyl group of carbon numbers 1-6, as an alkoxy group of the; carbon numbers 1-6, a methoxy group, an ethoxy radical, a propoxy group, etc. can be mentioned, and a methyl group, an ethyl group, a propyl group, etc. can be preferably mentioned for a silyloxy radical etc. as a; univalent siloxane derivative. Also in these, a methoxy group and an ethoxy radical are more desirable. R6 It is the divalent hydrocarbon group which may contain the nitrogen atom, and carbon numbers are 1-6 preferably. As a divalent hydrocarbon group which does not contain a nitrogen atom, the radical which has the second class amino group can be preferably mentioned into the hydrocarbon group illustrated by the divalent hydrocarbon group which does not contain the above-mentioned nitrogen atom as a divalent hydrocarbon group which contains; nitrogen atom for a methylene group, ethylene, a propylene radical, etc. Also in these, what the methylene group has combined with the amino group in a formula (2) is more desirable, and a propylene radical and a -C2 H4 NHC3 H6-radical are still more desirable. R7 an alkoxy group -- it is -- desirable -- the alkoxy group of carbon numbers 1-6 -- they are a methoxy group and an ethoxy radical more preferably. m is 1, 2, or 3.

[0044] As amino alkoxy silane shown by the above-mentioned formula (2), the compound shown in following formula (4) - (11) can be illustrated. Also in these, the compound shown in formula (4) - (7) is desirable. In addition, the compound shown in formula (4) - (7) is known as a general-purpose silane coupling agent.

[0045]

[Formula 11]



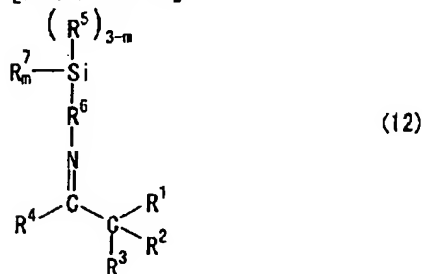
[0046] the above amino alkoxy silane -- the alpha position of a carbonyl group -- \*\* -- the silicon content ketimine which can form ketimine association easily with the ketone or aldehyde which has a high radical, and is obtained by this is easy also for hydrolysis, and desirable especially from excelling in hardenability and excelling in storage stability.

[0047] ketimine \*\* -- the above-mentioned amino alkoxy silane and said \*\* -- it is obtained by dehydration with the ketone or aldehyde which has a high radical, and is obtained by being a ketone or an overaldehyde (usually more than the 1.2 time equivalent) to every [ equimolar ] or the amino group, and carrying out heating churning of amino alkoxy silane, and a ketone or an aldehyde. Reaction temperature is 70-110 degrees C, and 50-150 degrees C of reaction time are

2 – 5 hours preferably for 2 to 24 hours. Thus, the silicon content ketimine obtained is expressed by the following formula (12).

[0048]

[Formula 12]

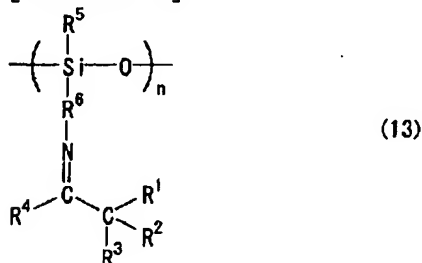


The inside of a formula (12), R1, R2, R3, and R4 R1 in a formula (1), R2, R3, and R4 It is synonymous and R5, R6, R7, and m are synonymous with R5 in a formula (2), R6, R7, and m.

[0049] Moreover, ketimine \*\* may be the polycondensation object of the above-mentioned silicon content ketimine. The alkoxy silyl radical which the silicon content ketimine shown above (12) hydrolyzed with the water from which it was desorbed by the dehydration of amino alkoxy silane, and a ketone or an aldehyde carries out the polymerization of this polycondensation object. The polycondensation object of silicon content ketimine has the structure expressed by the following type (13) as a principal chain frame.

[0050]

[Formula 13]



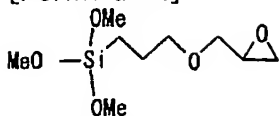
The inside of a formula, R1, R2, R3, R4, R5, and R6 R1 in a formula (12), R2, R3, R4, R5, and R6 It is synonymous. n is the integer of 1–50 preferably one or more. moreover, univalent siloxane derivatives, such as an alkoxy group; silyloxy radical of the carbon numbers 1–6, such as an alkyl group; methoxy group of the carbon numbers 1–6, such as a hydrogen atom, a methyl group, an ethyl group, and a propyl group, an ethoxy radical, and a propoxy group, are combinable with the principal chain end of the silicon content polymer obtained by doing in this way.

[0051] For the reaction of the above-mentioned amino alkoxy silane, and a ketone or an aldehyde, the alkoxy silane (the alkoxy silane which does not have an amino group below is called a silane coupling agent for convenience) which does not have an amino group if needed may also be made to react to coincidence in addition, and may obtain silicon content ketimine \*\*. Although a well-known thing can be widely used for a silane coupling agent, epoxy group content alkoxy silane is mentioned, for example.

[0052] Epoxy group content alkoxy silane should just be a compound which has an epoxy group and the alkoxy silyl radical of hydrolysis nature at the molecule end. Usually, the principal chain of this compound is an organic radical which makes hydrocarbon groups, such as a methylene group and ethylene, a subject also including the radical which has O, S, and N. A hydrolysis nature alkoxy silyl radical is a reactant silicon radical which alkoxy groups, such as a methoxy group and an ethoxy radical, could combine with the silicon atom, and alkyl groups, such as a hydrogen atom, a methyl group, and an ethyl group, may combine. As an alkoxy group, hydrolysis nature is mild, and since handling is easy, a methoxy group is desirable. Also among such epoxy group content alkoxy silane, the following gamma-(or 3-) glycidyloxy propyltrimethoxysilane is used preferably.

[0053]

[Formula 14]



[0054] Moreover, the silane coupling agent which does not have an epoxy group is also mentioned, and chloropropyl trimethoxysilane, vinyl trichlorosilane, trimethoxy vinylsilane, vinyltriethoxysilane, a vinyl tris (2-methoxyethoxy) silane, gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, etc. are mentioned concretely. Among these, trimethoxy vinylsilane is desirable.

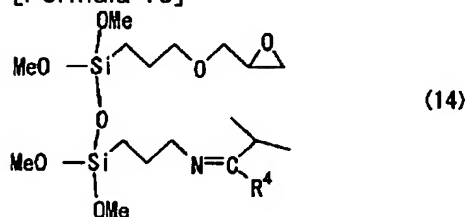
[0055] The above silane coupling agents are excellent in the effect of raising the adhesive property to a humid side, and are suitably used from a still more nearly general-purpose thing. In addition, in this invention, in case this silane coupling agent prepares the constituent made from 1 liquid mold curing so that you may add at the time of composition of ketimine \*\* and it may mention later, it may be added to an urethane prepolymer (A) and ketimine (B). In any case, the addition of a silane coupling agent is arbitrary, but it is desirable that it is below 2 double mol preferably below a 5 time mol to amino alkoxysilane in respect of the physical properties of a hardened material.

[0056] In ketimine composition in case the above-mentioned silane coupling agent lives together, the reaction condition is the same as that of the reaction condition when above-mentioned not carrying out coexistence. Reduced pressure removal of a superfluous ketone or a superfluous aldehyde, and the generated alcohol is carried out after a reaction, and the specified substance is obtained.

[0057] At the reaction with which this silane coupling agent coexists, it is thought that silicon content ketimine generates, and it hydrolyzes with the water from which the alkoxy silyl radical in silicon content ketimine and the alkoxy silyl radical in a silane coupling agent were desorbed, and reacts mutually by the dehydration of amino alkoxysilane, and a ketone or an aldehyde first. Therefore, as a silane coupling agent, when epoxy group content alkoxysilane is used, in a resultant, with ketimine association, an epoxy group remains, while it has been unreacted, and the ketimine which has an epoxy group and an alkoxy silyl radical with ketimine association at intramolecular is obtained. When these radicals live together in stability during storage and an epoxy group and an alkoxy silyl radical live together on the other hand in addition to ketimine association, a quicker cure rate is obtained at the time of use.

[0058] An example of ketimine \*\* obtained using such a silicone coupling agent (epoxy group content alkoxysilane) is shown in the following type (14).

[Formula 15]



(R4 : A hydrogen atom or methyl group)

[0059] the ketimine used by this invention as mentioned above as ketimine \*\* and ketimine \*\* -- the alpha position of ketimine association -- \*\* -- it has a high radical and has the structure where a nitrogen atom receives steric hindrance. Conventionally, by the well-known ketimine obtained from ketones, such as methyl isobutyl ketone (MIBK) and a methyl ethyl ketone (MEK), and the amine which the methylene group combined with the amino group, since ketimine nitrogen is unreserved, strong basicity is shown. Therefore, the 1 liquid type constituent which blended ketimine and an isocyanate compound had a problem in storage stability -- gelation advances during storage.

[0060] on the other hand, \*\* which coupled directly with this nitrogen near the ketimine nitrogen

the ketimine used by this invention -- it has the high radical and ketimine nitrogen is protected by the substituent, namely, according to steric hindrance, the basicity can be weakened sharply and discovers the outstanding storage stability. And when the ketimine used by this invention contacts the moisture in air at the time of use, ketimine nitrogen serves as an activity amine easily, and discovers the outstanding hardenability.

[0061] (C) The 1 liquid type moisture hardenability resin constituent concerning an epoxy resin and this invention contains the epoxy resin. With the Pori epoxy compound which has an epoxy group in [ two or more ] 1 molecule, \*\*\*\* an epoxy resin, especially it is not limited. For example, the glycidyl ether mold epoxy resin of bisphenol A and its derivative, the glycidyl ether mold epoxy resin of a glycerol, the glycidyl ether mold epoxy resin of polyalkylene oxide, the glycidyl ether mold epoxy resin of a phenol novolak, the glycidyl ester mold epoxy resin of dimer acid, the glycidyl ether mold epoxy resin of Bisphenol F, etc. are mentioned. By containing the above-mentioned epoxy resin, the cure rate of the constituent of this invention can be made quicker, and an adhesive property can be raised.

[0062] Also among the epoxy resins which carried out [ above-mentioned ] instantiation, the epoxy resin which has a hydroxyl group in intramolecular is desirable. It is thought that a hydroxyl group interacts with the NCO radical of an urethane prepolymer, by having a hydroxyl group, the reactivity of the urethane prepolymer under storage can be controlled and storage stability is raised. Since the interaction of this NCO radical and hydroxyl group is weak, there is no effect of the delay of the setting time at the time of use arising etc., and it can harden easily in ordinary temperature. As an example of an epoxy resin of having the hydroxyl group used for this invention, the glycidyl ether mold epoxy resin of the above-mentioned bisphenol frame or polyalkylene oxide etc. is mentioned, for example. The cure rate of the constituent obtained, the hardness of the constituent after hardening, compression, tensile strength, etc. can determine the content of an epoxy resin (C) suitably.

[0063] in case a 1 liquid type moisture hardenability constituent is obtained from the (C) epoxy resin, (A) and equivalent ratio (isocyanate radical in urethane prepolymer (A))/(ketimine joint  $C=N$  in ketimine (B)) of the functional group in the (B) component use [ the above (A) urethane prepolymers, (B) ketimine, and ] so that it may be set to 0.1-2.0 -- desirable -- further -- it is more desirable that it is 0.5-1.5. If it is this quantitative ratio, both storage stability and hardenability can obtain a good constituent. Moreover, 5 - 50 weight section of an epoxy resin (C) is desirable to the (A) urethane prepolymer 100 weight section, and its 10 - 30 weight section is more desirable.

[0064] As mentioned above, although the constituent of this invention is very excellent in storage stability, if this constituent contacts air, ketimine nitrogen will be attacked easily, without receiving the steric hindrance of a substituent, since the water molecule which is moisture is small, and hydrolysis will advance easily. Therefore, the setting time of the 1 liquid type moisture hardenability resin constituent concerning this invention is quick. As a 1 liquid type moisture hardenability resin constituent, when thinking an adhesive property and hardenability as important, it was desirable that crosslinking density was high and it was effective to have used 3 organic-functions mold urethane prepolymer drawn from triol and an isocyanate compound until now. However, there was orientation for it to be necessary to use the isocyanate compound which has the radical of steric hindrance nature near the isocyanate radical from a viewpoint of storage stability in this case; therefore for the viscosity of a constituent to become high. Therefore, a 1 liquid type resin constituent for the use demanded especially with suitable it being [ caulking agent / the sealing material of engineering works, construction, and the building-materials field, / especially / adhesives, a caulking agent ] hypoviscosity was desired. By replacing with 3 organic-functions mold urethane prepolymer, and including the ketimine and the epoxy resin of steric hindrance nature to this technical problem, using 2 organic-functions mold urethane prepolymer, by hypoviscosity, the viscosity R/C after long duration storage is low, and the 1 liquid type moisture hardenability resin constituent which has the hardenability which moreover is not different from the former is obtained by this invention.

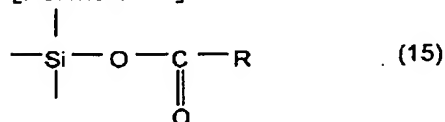
[0065] In addition to the above (A), (B), and (C), the 1 liquid type moisture hardenability constituent of this invention may contain other components if needed, for example, may contain

the above-mentioned silane coupling agent. In addition to the storage stability and the cure rate of a 1 liquid type moisture hardenability resin constituent, the adhesive property over a humid side can be raised by addition of a silane coupling agent. Also among said silane coupling agents, trimethoxy vinylsilane and gamma-glycidoxypropyltrimetoxysilane are excellent in the effect of raising especially the adhesive property to a humid side, and it is suitably used from it being a general-purpose compound further. Although these silane coupling agents can also be used as mentioned above at the time of ketimine \*\* composition, when using at the time of (A) and the (B) blend, it is desirable 0.1 – 20 weight section and to use by the quantitative ratio of 0.5 – 10 weight section preferably to the (A) urethane prepolymer 100 weight section. When it uses by this quantitative ratio, the adhesive property over a humid side improves and the shearing stress at the time of a fracture is concretely high, and since the hardened material with which the rate of destruction of a base material (binder-ed) becomes about 100% can be obtained, it is desirable.

[0066] Moreover, as long as the 1 liquid type moisture hardenability resin constituent of this invention is a range which does not spoil the effect of this invention, it may contain the component of further others if needed. For example, the compound which has the silyl ester group expressed with the following type (15) may be contained.

[0067]

[Formula 16]

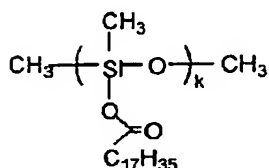
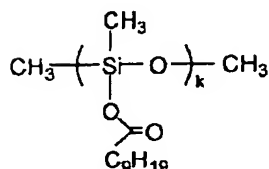
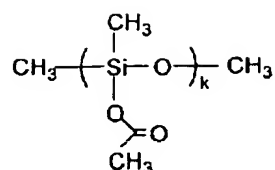


[0068] R is a hydrogen atom or the univalent hydrocarbon group of carbon numbers 1–20 among a formula. Alicyclic hydrocarbon radicals, such as a hydrocarbon-group; hexa methyl group which specifically branched [ radical / the hydrocarbon-group; isopropyl group of straight chains, such as a methyl group, an ethyl group, a vinyl group, a propyl group, an octyl radical, a lauryl radical, a palmityl radical, a stearyl radical, an allyl group, and a ray KOSHIRU radical, / isobutyl ] as a hydrocarbon group; aromatic series radicals, such as a phenyl group and benzyl, etc. can be mentioned. Since it says as R that it excels in the facilitatory effect of storage stability and a hardening reaction, especially the univalent hydrocarbon group of carbon numbers 1–17 is desirable. It is because difficulty arises [ R ] a little in storage stability in a hydrogen atom and the facilitatory effect of a hardening reaction falls to reverse a little with 18 or more carbon numbers.

[0069] even if it will not be especially limited if a silyl ester group is the compound expressed with a top type (15), but, as for the compound which has the silyl ester group used by this invention, the silyl ester group is contained in any of a principal chain end and a side chain. among the principal chain -- moreover, one piece -- or two or more pieces may be contained. When the silyl ester group expressed with a formula (15) is contained in [ two or more ] a compound, only one kind may be included and you may differ, respectively. The principal chain of the compound which has such a silyl ester group mainly consists of Si-O association. At least one sort of a principal chain may be two or more sorts. When the silyl ester group expressed with a formula (15) is contained in a principal chain, Si of a silyl ester group turns into Si in a principal chain. As a compound which has such a silyl ester group, the compound expressed with the following type can be shown concretely.

[0070]

[Formula 17]



[0071] The repeat numbers of unit k of a silyl ester group are one or more integers among the above-mentioned formula. As the manufacture method of a compound of having an above-mentioned silyl ester group For example, the polyhydrogen siloxane and; formic acid which have Si-H set, such as the Pori (methyl hydrogen) siloxane, Unsaturated fatty acid, such as straight chain saturated fatty acid, such as stearin acid, and a KAPURO lane acid, The copolymer of carboxylic acids, such as alicyclic carboxylic acids, such as aromatic carboxylic acid, such as a benzoic acid, and a naphthoic acid, or an above-mentioned polyhydrogen siloxane, and an alkene, above-mentioned carboxylic acids -- the [ , such as Pt and Ru, ] -- it is compoundable by carrying out dehydration condensation by making a VIII group's transition-metals simple substance, or the chloride of these metals into a catalyst.

[0072] The 1 liquid mold-curing nature resin constituent concerning this invention can shorten the setting time, without spoiling storage stability by containing the compound which has the above silyl ester groups. The desirable content of the compound which has a silyl ester group for acquiring such an effect is 0.05 - 10 weight section to the (A) urethane prepolymer 100 weight section, and it is desirable that they are further 0.1 - 8 weight sections.

[0073] Moreover, the 1 liquid type moisture hardenability resin constituent concerning this invention may contain the calcium carbonate. While being able to obtain desired viscosity by containing especially a surface treatment calcium carbonate, a good initial thixotropy (thioxotropy) and storage stability can be acquired. As such a calcium carbonate, the conventionally well-known surface treatment calcium carbonate in which surface treatment was carried out by a fatty acid, resin acid, or fatty acid ester can be used. as the calcium carbonate by which surface treatment was specifically carried out with the fatty acid -- cull fine -- C RETTSU 200 (Maruo Calcium Co., Ltd. make) etc. is suitably used as a calcium carbonate by which surface treatment was carried out by 200 (Maruo Calcium Co., Ltd. make), White Inn 305 (whiting, Shiroishi calcium company make), and fatty acid ester.

[0074] In order to acquire suitable initial CHIKUSO nature and suitable workability, as for a calcium carbonate, it is desirable to use to the (A) urethane prepolymer 100 weight section in the amount of the 30 - 200 weight section, and the further 50 - the 150 weight sections. In addition, if the 200 weight sections are exceeded, viscosity will become high too much.

[0075] The 1 liquid type moisture hardenability resin constituent furthermore applied to this invention may contain a bulking agent, a plasticizer, a thixotropy grant agent, a pigment, a color, an antioxidant, an antioxidant, an antistatic agent, the flame retarder, the adhesive grant agent, the dispersant, the solvent, etc. as an arbitration component.

[0076] As a bulking agent, there is a thing organic [ of various configurations ] or inorganic, and fumed silica, baking silica, sedimentation silica, grinding silica, fused silica; silicious-marl; iron-



oxide, zinc oxide, titanium oxide, barium-oxide, magnesium-oxide; magnesium-carbonate, zinc carbonate; agalmatolite clay, kaolin clay, and baking clay; carbon black or these fatty acids, resin acid, a fatty-acid-ester processing object, etc. can be used.

[0077] As a plasticizer, dioctyl phthalate (DOP), dibutyl phthalate (DBP); dioctyl adipate, succinic-acid isodecyl; diethylene glycol dibenzoate, pentaerythritol ester; butyl oleate, methyl-acetyl-ricinolate; tricresyl phosphate, trioctyl phosphate; adipic-acid propylene glycol polyester, adipic-acid butylene-glycol polyester, etc. can be used.

[0078] As a thixotropy grant agent, Aerosil (product made from Japanese Aerosil) and Despa Ron (Kusumoto formation Make) can be used, and hydrophilic compounds, such as quarternary ammonium salt or polyglycol, and an ethyleneoxide derivative, etc. can be used as an antistatic agent.

[0079] Any of an inorganic pigment and an organic pigment or both are sufficient as a pigment. For example, organic pigments, such as an inorganic pigment of titanium oxide, a zinc oxide, ultramarine blue, red ocher, a lithopone, lead, cadmium, iron, cobalt, aluminum, a hydrochloride, and a sulfate, an azo pigment, and a copper-phthalocyanine pigment, etc. can be used.

[0080] A hindered phenol system compound etc. is mentioned as an antioxidant.

Butylhydroxytoluene (BHT), butylhydroxyanisole (BHA), etc. are mentioned as an anti-oxidant. As a flame retarder, chloro alkyl phosphate, dimethyl methyl phosphonate, a bromine and phosphorus compounds, ammonium poly phosphate, a neopentyl star's picture polyether, a bromination polyether, etc. are mentioned. As an adhesive grant agent, terpene resin, phenol resin, terpene-phenol resin, rosin resin, xylene resin, etc. are mentioned. Each above-mentioned component may be combined suitably and may be used together.

[0081] As for especially the method of manufacturing a 1 liquid type moisture hardenability resin constituent from each above component, it is desirable for it not to be limited, but to fully knead each above-mentioned component under reduced pressure or inert gas ambient atmospheres, such as nitrogen, using stirring equipments, such as a mixed mixer, preferably, and to distribute homogeneity. The obtained 1 liquid type moisture hardenability resin constituent is stored in a well-closed container, and can obtain a hardened material in ordinary temperature with the moisture in air at the time of use.

[0082]

[Example] Next, although an example explains this invention concretely, this invention is not limited to these examples.

Synthetic TDI-80/20 of the <composition of urethane prepolymer> (1) 2 organic-functions mold urethane prepolymer A (2, 4-TDI/2, 6-TDI=80/20 (weight ratio), Mitsui Toatsu Chemicals, Inc. make), It was made to react, having used PPG (EKUSE Norian 3020, the Asahi Glass Co., Ltd. make, molecular weight 3000) in the amount used as the mole ratio of NCO/OH=1.9, and agitating it at 80 degrees C under existence of a tin catalyst for 8 hours, and 2 organic-functions mold urethane prepolymer A was obtained.

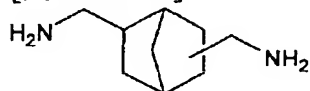
[0083] (2) It was made to react, having used the composition XDI (Takeda Chemical Industries, Ltd. make) and PPG (EKUSE Norian 3020, the Asahi Glass Co., Ltd. make, molecular weight 3000) of 2 organic-functions mold urethane prepolymer B in the amount used as the mole ratio of NCO/OH=1.9, and agitating it at 80 degrees C under existence of a tin catalyst for 10 hours, and 2 organic-functions mold urethane prepolymer B was obtained.

[0084] (3) Synthetic TDI-80/20 of 3 organic-functions mold urethane prepolymer C (2, 4-TDI/2, 6-TDI=80/20 (weight ratio), Mitsui Toatsu Chemicals, Inc. make), It was made to react, having used PPG (EKUSE Norian 5030, the Asahi Glass Co., Ltd. make, molecular weight 5000) in the amount used as the mole ratio of NCO/OH=1.9, and agitating it at 80 degrees C under existence of a tin catalyst as triol, for 12 hours, and 3 organic-functions mold urethane prepolymer C was obtained.

[0085] Example 1 of <composition of ketimine or aldimine> composition The reaction was continued for 20 hours, having put diamine (NBDA; Mitsui Toatsu Chemicals, Inc. make) 100g of a norbornane frame shown below as a synthetic amine of ketimine, and this methyl-isopropyl-ketone (MIPK) 200g of the 1.5 time equivalent into the flask with toluene 200g, and removing the water to generate with azeotropy, and ketimine (a yellow transparence liquid, yield of 184g, 98%

of yield) was obtained.

[Formula 18]



NBDA

[0086] Synthetic example 2 Synthetic above-mentioned norbornane frame diamine (NBDA; Mitsui Toatsu Chemicals, Inc. make) 100g and toluene 200g of aldimine were mixed, and isobutyraldehyde 140g was slowly dropped at this. After dropping termination, after stirring at a room temperature for 2 hours, it flowed back at 140 degrees C for 5 hours. Reduced pressure removal of toluene and the superfluous isobutyraldehyde was carried out after reaction termination, and target aldimine (a transparent and colorless liquid, yield of 165.4g, 98% of yield) was obtained.

[0087] The hardenability (tuck free time) and storage stability (viscosity R/C) of a constituent which are mixed and acquired by the quantitative ratio which shows the bisphenol A mold epoxy resin (ADEKA resin, EP-4100E, the Asahi Denka Kogyo K.K. make, weight per epoxy equivalent 190) which has a hydroxyl group in the ketimine, 2 organic-functions mold urethane prepolymer A, and intramolecular which were obtained example 1, and a calcium carbonate (C RETTSU 200, Maruo Calcium Co., Ltd. make) in the 1st table were evaluated as follows. A result is shown in the 1st table.

[0088] \*\* After mixing a component (A), (B), (C), and a calcium carbonate under tuck free time 20degree C and the condition of 55% of humidity, the time amount (hr) taken by the time a resin constituent stopped having attached to the finger, even if it pressed down the surface of a resin constituent with the finger shows.

\*\* the viscosity of the resin constituent after preparing a resin constituent among a viscosity R/C well-closed container, and after storing at 70 degrees C subsequently by 20 degrees C for one day for one day -- measuring -- this -- 70 degrees C -- the viscosity after one-day storage -- this -- the value broken by 20 degrees C with the viscosity after storage on the 1st.

[0089] It replaced with the example 22 organic-functions mold urethane prepolymer A, and if it removed having used 2 organic-functions mold urethane prepolymer B, the resin constituent was evaluated like the example 1.

[0090] If the quantitative ratio of an example 3 bisphenol A mold epoxy resin and 2 organic-functions mold urethane prepolymer was changed and it removed the increase of an addition, and having carried out [ of ketimine ], the resin constituent was evaluated like the example 1.

[0091] It replaced with example 4 ketimine, and if it removed having used aldimine, the resin constituent was evaluated like the example 1.

[0092] It replaced with the example of comparison 12 organic-functions mold urethane prepolymer A, and if it removed having used 3 organic-functions mold urethane prepolymer C, the resin constituent was evaluated like the example 1. As mentioned above, the evaluation result of examples 2-4 and the example 1 of a comparison is shown according to the 1st table.

[0093]

[A table 1]

第 1 表

(重量部)

	実 施 例				比較例
	1	2	3	4	1
2 官能型ウレタンプレポリマー-A 2 官能型ウレタンプレポリマー-B 3 官能型ウレタンプレポリマー-C	8 0	8 0	7 0	8 0	8 0
ビスフェノール A 型エポキシ樹脂	2 0	2 0	3 0	2 0	2 0
ケチミン (HMPK, NBDA) フルツミン (イソブチルアルデヒド、NBDA)	7	7	1 0	6	7
炭酸カルシウム	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0
< 物性評価 > ①硬化性 (タックフリータイム) /hr ②粘度上昇率 (倍)	1. 5 1. 1	1. 8 1. 1	1. 8 1. 1	1. 5 1. 1	1. 6 3. 6

Hardenability low [ the constituent of this invention / remarkably ] the viscosity R/C and comparable as the case where reactant high 3 organic-functions mold urethane prepolymer is moreover used is held to the example 1 of a comparison using 3 organic-functions mold urethane prepolymer.

[0094]

[Effect of the Invention] As explained above, the constituent of this invention can obtain the suitable 1 liquid mold-curing nature resin constituent excellent in storage stability for the sealing material of engineering works and the construction field of which the flexibility of a hardened material is required, or adhesives and a caulking agent by using 2 organic-functions mold urethane prepolymer (A) and an epoxy resin (C). Hardenability equivalent to the case where the conventional 3 organic-functions mold urethane prepolymer is used is acquired without this resin constituent spoiling storage stability by using the ketimine (B) of this invention.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2002-37841

(P 2002-37841 A)

(43) 公開日 平成14年2月6日 (2002. 2. 6)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ド (参考)
C 0 8 G	18/58	C 0 8 G	18/58
	18/16		18/16
C 0 9 K	3/10	C 0 9 K	3/10
			D
			L
			Z
審査請求 未請求 請求項の数 8		OL	(全 1 3 頁)

(21) 出願番号 特願2000-223492 (P2000-223492)

(22) 出願日 平成12年7月25日 (2000. 7. 25)

(71) 出願人 000006714

横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72) 発明者 菅 和生

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式  
会社平塚製造所内

(74) 代理人 100080159

弁理士 渡辺 望稔 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 一液型湿気硬化性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】貯蔵安定性に優れ、しかも容器から出した際の硬化が速く、可撓性のある硬化物が得られ、土木、建築、建材分野におけるシーリング材として有用な一液型湿気硬化性樹脂組成物の提供。

【解決手段】 (A) 2官能型ウレタンプレポリマーと、  
(B) ケトンまたはアルデヒドと、アミンとから導かれるケチミン (C=N) 結合を有し、該ケチミン炭素または窒素の少なくとも一方の $\alpha$ 位に、分岐炭素または環員炭素が結合した構造のケチミンと、 (C) エポキシ樹脂と、を含有する一液型湿気硬化性樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

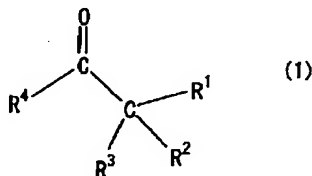
【請求項 1】 (A) 2 官能型ウレタンプレポリマーと、  
(B) ケトンまたはアルデヒドと、アミンとから導かれるケチミン (C=N) 結合を有し、該ケチミン炭素または窒素の少なくとも一方の α 位に、分岐炭素または環員炭素が結合した構造のケチミンと、 (C) エポキシ樹脂と、を含有する一液型湿気硬化性樹脂組成物。

【請求項 2】 前記 (A) 2 官能型ウレタンプレポリマーが、ジイソシアネートとジオールとから導かれる請求項 1 に記載の一液型湿気硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】 前記 (B) ケチミンにおいて、前記分岐炭素または環員炭素が、ケチミン炭素に結合している請求項 1 または 2 に記載の一液型湿気硬化性樹脂組成物。

【請求項 4】 前記 (B) ケチミンが、下記式 (1) で示されるケトンまたはアルジミンを用いて得られる請求項 3 に記載の一液型湿気硬化性樹脂組成物。

## 【化 1】



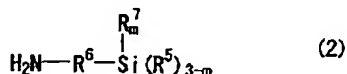
(式中、R<sup>1</sup> : 炭素数 1～6 のアルキル基  
R<sup>2</sup> : メチル基またはエチル基  
R<sup>3</sup> : 水素原子、メチル基またはエチル基  
R<sup>4</sup> : 水素原子またはメチル基)

【請求項 5】 請求項 3 または 4 において、ケチミン窒素に、メチレン基が結合している請求項 3 または 4 に記載の一液型湿気硬化性樹脂組成物。

【請求項 6】 前記 (B) ケチミンが、分子内に前記ケチミン結合を 2 以上有する請求項 3～5 のいずれかに記載の一液型湿気硬化性樹脂組成物。

【請求項 7】 前記 (B) ケチミンが、下記式 (2) で示されるアミノアルコキシシランから導かれるアミン成分を含む珪素含有ケチミン、またはその重縮合体である請求項 1～6 のいずれかに記載の一液型湿気硬化性樹脂組成物。

## 【化 2】



(R<sup>5</sup> : 炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のアルコキシ基、または 1 価のシロキサン誘導体  
R<sup>6</sup> : 窒素原子を含んでもよい 2 価の炭化水素基  
R<sup>7</sup> : アルコキシ基  
m : 1、2 または 3)

【請求項 8】 前記 (B) ケチミンが、さらにエポキシ基含有アルコキシシランから導かれる基を含み、1 分子内に、エポキシ基と、アルコキシシリル基とを有する請求

項 7 に記載の一液型湿気硬化性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、貯蔵安定性に優れ、しかも容器から出した際の硬化が速く、可撓性のある硬化物が得られ、土木、建築、建材分野におけるシーリング材として有用な一液型湿気硬化性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

10 【従来の技術】 イソシアネート化合物は、アミンなどの硬化剤と常温で反応してウレタン結合を形成し、容易に硬化物が得られることが知られている。このイソシアネート化合物とアミンとを混合状態で貯蔵すると、貯蔵中にゲル化が生じたり、硬化反応が進行したりして貯蔵安定性が劣るという問題点がある。このため、通常は作業時に混合するいわゆる二液型として用いられてきた。近年、硬化剤組成物は作業上の利便性から一液化が望まれている。特に、硬化物そのものに可撓性があり、貯蔵安定性に優れ、しかも硬化速度が良好な一液型常温硬化性組成物が期待され、種々研究されている。たとえば特開平 7-292059 号公報では、ポリイソシアネートおよびウレタンプレポリマーに、エポキシ樹脂を混合し、硬化剤としてケチミンやエナミンを用いる組成物が開示されている。ケチミンやエナミンは水の非存在下では安定化合物であり、水の存在下では容易に加水分解して活性アミンとなるため、空気中の湿気で硬化剤として作用することが知られている。しかし、該公報には、ケチミンやエナミンに対する詳しい記述はなく、汎用のケチミンやエナミンを使用したのでは、貯蔵時にゲル化が進行するなどして貯蔵安定性は充分ではない。また、特開平 7-97559 号公報では、イソシアネート基をマスキングして混合する接着剤組成物が提案されている。しかし、この技術では、硬化物の可撓性をもたせるため、イソシアネート系化合物の含有量をさらに多くする場合に、長時間貯蔵後の粘度上昇率が高くなりやすく問題であった。

## 【0003】

40 【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、低粘度で、長時間貯蔵後の粘度上昇率が低く貯蔵安定性に優れており、しかも容器から出した際の硬化が速く、可撓性に優れた硬化物が得られる一液型湿気硬化性樹脂組成物を提供することである。

## 【0004】

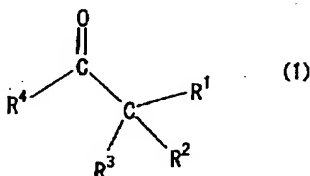
【課題を解決するための手段】 かかる課題に対し、本発明者らは、ジオールとジイソシアネートとから導かれる 2 官能型ウレタンプレポリマーに、エポキシ樹脂と特定構造のケチミンとを含んだ組成物が、低粘度であり、長時間貯蔵後にも粘度上昇率が低く貯蔵安定性に優れており、しかも容器から出した際の硬化が速く、可撓性に優れた硬化物が得られることを見出し、本発明を完成させ

るに至った。

【0005】すなわち、本発明は、(A) 2官能型ウレタンプレポリマーと、(B) ケトンまたはアルデヒドと、アミンとから導かれるケチミン(C=N) 結合を有し、該ケチミン炭素または窒素の少なくとも一方の $\alpha$ 位に、分岐炭素または環員炭素が結合した構造のケチミンと、(C) エポキシ樹脂と、を含有する一液湿気硬化性樹脂組成物を提供する。ここで、前記(A) 2官能型ウレタンプレポリマーが、ジイソシアネートとジオールとから導かれることが好ましい。また、前記(B) ケチミンにおいて、前記分岐炭素または環員炭素が、ケチミン炭素に結合していることが好ましく、前記(B) ケチミンが、下記式(1)で示されるケトンまたはアルジミンを用いて得られることが好ましい。

【0006】

【化 3】

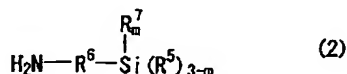


(式中、R<sup>1</sup>：炭素数１～６のアルキル基  
R<sup>2</sup>：メチル基またはエチル基  
R<sup>3</sup>：水素原子、メチル基またはエチル基  
R<sup>4</sup>：水素原子またはメチル基)

【0007】また、前記（B）ケチミンにおいて、ケチミン窒素に、メチレン基が結合していることが好ましい。さらに、前記（B）ケチミンが、分子内に前記ケチミン結合を2以上有することが好ましい。また、前記（B）ケチミンが、下記式（2）で示されるアミノアルコキシシランから導かれるアミン成分を含む珪素含有ケチミン、またはその重縮合体であることが好ましい。

【0008】

【化4】



(R<sup>5</sup> : 炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、または 1 価のシロキサン誘導体  
R<sup>6</sup> : 窒素原子を含んでもよい 2 価の炭化水素基  
R<sup>7</sup> : アルコキシ基  
m : 1、2 または 3)

また、前記(B)ケチミンが、さらにエポキシ基含有アルコキシシランから導かれる基を含み、1分子内に、エポキシ基と、アルコキシシリル基とを有することが好ましい。

【0009】

【発明の実施形態】以下、本発明を具体的に説明する。  
本発明に係る一液型湿気硬化性樹脂組成物は、以下のよ

うな特定構造の（Ａ）ウレタンプレポリマーと、特定構造の（Ｂ）ケチミンと、（Ｃ）エポキシ樹脂とを含有する。まず、本発明の硬化性樹脂組成物中に含まれるこれらの各成分について説明する。

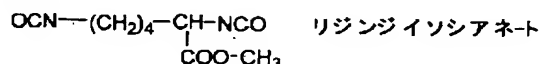
【0010】 (A) ウレタンプレポリマー

本発明で用いられるウレタンプレポリマーは、分子内にイソシアネート基（NCO）を2つ有する2官能型ウレタンプレポリマーであり、好ましくは、ジイソシアネートとジオールとから導かれる2官能型ウレタンプレポリマーである。本発明のウレタンプレポリマーとしては、具体的には、ジイソシアネートと低分子ジオール類との付加体、ジイソシアネートとポリエーテルジオール、ポリエステルジオールなどから導かれるウレタンプレポリマーなどが挙げられる。

【0011】本発明に用いられるジイソシアネートは、特に限定されず、従来公知のジイソシアネートを使用することができる。具体的には、エチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、またはリジン骨格を有するリジンジイソシアネート(LDI)等の脂肪族ジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート(2, 4-TDI)、2, 6-トリレンジイソシアネート(2, 6-TDI)、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(4, 4'-MDI)、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(2, 4'-MDI)、p-フェニレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート、キシリレンジイソシアネート(XDI)、1, 5-ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、H<sub>6</sub>。XDI(水添XDI)、H<sub>12</sub>MDI(水添MDI)等の脂環式ジイソシアネート、およびこれらのジイソシアネートのカルボジイミド変性物、またはこれらのイソシアヌレート変性物等が挙げられる。これらは、1種でも2種以上を混合して用いることもできる。これらのうちでも、低粘性、反応性、安定性の観点から、HDI、XDI、2, 4-TDI、2, 6-TDIおよびこれらの混合物が好ましい。ここで、リジンジイソシアネートとしては下記式に示される化合物をいう。

【0 0 1 2】

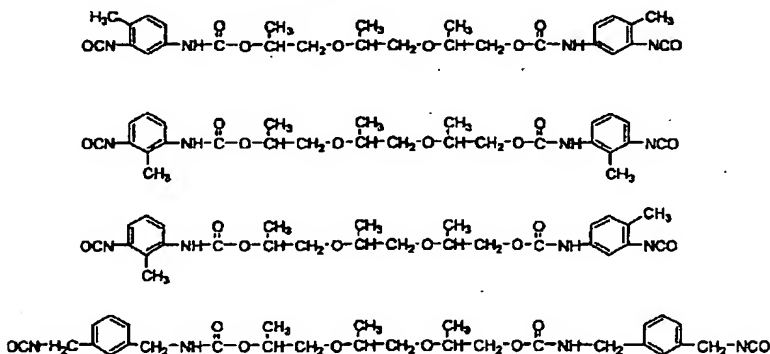
【化5】



【0013】上記ジイソシアネートと反応することにより本発明のウレタンプレポリマーを与えるジオールは、ヒドロキシル基を2つ有する化合物であれば、その分子量および骨格などは特に限定されない。たとえば低分子ジオール類、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、または炭素-炭素結合よりなる主鎖を有するポリマージオールなどの一般的にジオールとして用いられる

ものを広く用いることができる。

【0014】上記低分子ジオール類としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ヘプタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 8-10-オクタンジオール、シクロヘキサ-1, 4-ジオール\*



【0017】このような付加体は、必ずしもOH:NC完全付加体でなくても、未反応原料を含んでいてもよい。

【0018】またウレタンプレポリマー合成時に、ジオールとして用いられるポリエーテルジオール、ポリエステルジオールは、通常上記低分子ジオール類から導かれるが、本発明では、さらに芳香族ジオール類から導かれるものも好ましく用いられる。芳香族ジオール類としては、キシリレングリコール、1, 4-ジヒドロキシエチルベンゼン、スチレングリコール、4, 4'-ジヒドロキシエチルフェノールなどが挙げられる。また、例えば下記に示すようなビスフェノールA構造 (4, 4'-ジヒドロキシフェニルプロパン)、ビスフェノールF構造 (4, 4'-ジヒドロキシフェニルメタン)、臭素化ビスフェノールA構造、水添ビスフェノールA構造、ビスフェノールS構造、ビスフェノールAF構造のビスフェノール骨格を有するものが挙げられる。

【0019】

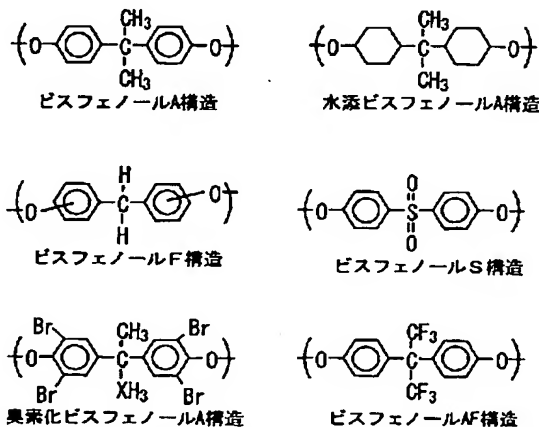
【化7】

\*ル、1, 4-シクロヘキサングリコールなどの脂肪族ジオール類などが挙げられる。

【0015】このような低分子ジオール類と、ジイソシアネートとの付加体のうちでも、ジオールとしてプロピレングリコール誘導体を用いた付加体が好ましく、より具体的には、下記に示されるトリプロピレングリコールと2, 4-TDI、2, 6-TDIあるいはXDIとから導かれる付加体などが好ましく挙げられる。

【0016】

【化6】



【0020】上記低分子ジオール類および/または芳香族ジオール類から導かれるポリエーテルジオールとしては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド (テトラメチレンオキサイド) などのジオール類から導かれるアルキレンオキサイド、スチレンオキサイド、およびビスフェノール骨格から選ばれる1種または2種以上を有するものが挙げられる。ポリエーテルジオールの具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール (PPG)、エチレンオキサイド/プロピレンオキサイド共重合体、ポリテトラメチレンエーテルグリコール (PTMEG) などが挙げられる。ビスフェノール骨格を有するポリエーテルジオールとしては、ビスフェノール骨格を有するジオールと低分子ジオール類とから得られるポリエーテルジオール、例えば前記ビスフェノールA構造と、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド単位とを含むポリエーテ

ルジオールが挙げられる。

【0021】またポリエステルジオールとしては、上記低分子ジオール類および／または芳香族ジオール類と、多塩基性カルボン酸との縮合物（縮合系ポリエステルジオール）、ラクトン系ジオール、ポリカーボネートジオールなどが挙げられる。上記縮合系ポリエステルジオールを形成する多塩基性カルボン酸としては、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、ピメリン酸、スベリン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ダイマー酸、他の低分子カルボン酸、オリゴマー酸、ヒマシ油、ヒマシ油とエチレングリコールとの反応生成物などのヒドロキシカルボン酸などが挙げられる。ラクトン系ジオールとしては、プロピオンラクトン、バレロラクトンなどの開環重合体などが挙げられる。

【0022】ビスフェノール骨格を有するポリエステルジオールとしては、上記低分子ジオール類に代えて、または低分子ジオール類とともにビスフェノール骨格を有するジオールを用いて得られる縮合系ポリエステルジオール、例えばビスフェノールAとヒマシ油とから得られるポリエステルジオール、ビスフェノールAとヒマシ油とエチレングリコール、プロピレングリコールとから得られるポリエステルジオールなどが挙げられる。

【0023】ウレタンプレポリマーを合成する際には、さらにアクリルジオール、ポリブタジエンジオール、水素添加されたポリブタジエンジオールなどの炭素-炭素結合を主鎖骨格に有するポリマージオールも用いることができる。上記ジオールは2種以上併用することもできる。

【0024】本発明の2官能型ウレタンプレポリマーの好適な例としては、例えば、ジオールとして、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなどを用いて得られるウレタンプレポリマーが挙げられる。

【0025】またビスフェノール骨格を有する2官能型ウレタンプレポリマーも好ましく挙げられ、特にビスフェノールA骨格を有する2官能型ウレタンプレポリマーが好ましく挙げられる。具体的には、ジオールとして、ビスフェノールAとヒマシ油とから合成されるポリエステルジオール、ビスフェノールAとエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドとから合成されるポリエーテルジオールなどを用いて得られる2官能型ウレタンプレポリマーが好ましく用いられる。

【0026】本発明において、(A)ウレタンプレポリマーとして、上記のようなビスフェノール骨格を有する2官能型ウレタンプレポリマーを用いると、モルタル等の多孔質な被着体に対しても優れた接着性を発現することができる。

【0027】このウレタンプレポリマーは、2種以上のジオール成分を含有していてもよく、ビスフェノール骨格と他の構造のジオール成分とを含有していてもよい。

また2種以上のビスフェノール骨格を含有していてもよい。ビスフェノール骨格を有する場合には、ウレタンプレポリマー中のビスフェノール構造部分の含有量は特に限定されず、ビスフェノール骨格成分をジオール中に1～50モル%の量で含有していれば、上記のような特性を充分に発現することができて好ましい。

【0028】本発明のウレタンプレポリマーの製造方法は特に限定されず、通常用いられる方法で製造することができる。すなわち、上記ジイソシアネートとジオールとを混合し、50～100℃で加熱攪拌して反応させる。混合比は、ジオールの水酸基(OH)1個あたりのジイソシアネートのイソシアネート基(NCO)が、 $(NCO/OH) = 2.1 \sim 1.5$ 、好ましくは $1.9 \sim 1.7$ であり、得られるウレタンプレポリマー中に未反応NCO基は、平均で2個存在する。また、必要に応じて、有機錫化合物、有機ビスマス、アミン等のウレタン化触媒を用いることもできる。

【0029】(B)ケチミン

本発明では、ケトンまたはアルデヒドと、アミンとから導かれるC=N結合を有する化合物をケチミンと称す。したがって本明細書において、ケチミンとは $-HC=N$ 結合を有するアルジミンも含む意味で用いられる。本発明で用いられるケチミンは、ケトンまたはアルデヒドと、アミンとから導かれるケチミン(C=N)結合を有し、該ケチミン炭素または窒素の少なくとも一方のα位に、分岐炭素または環員炭素が結合した構造を有している。すなわち、ケチミンC=N結合のα位に嵩高い基を有している。ここで環員炭素は、芳香環を構成する炭素であっても、脂環を構成する炭素であってもよい。

【0030】本発明では、上記のような嵩高い基を有するケチミンとして、具体的に、

①上記嵩高い基が結合したケチミン(C=N)結合を、分子内に2以上有するケチミン、

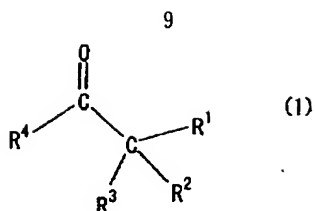
②ケチミン炭素のα位に、ケトンまたはアルデヒドから導かれた嵩高い基を有し、かつアミノアルキルアルコキシランから導かれるアミン成分を含む珪素含有ケチミン、またはその重縮合ケチミン、が挙げられる。

【0031】上記①および②において、ケチミン炭素のα位に、分岐炭素または環員炭素を導入する際には、カルボニル基のα位に分岐炭化水素基または環状炭化水素基を有するケトンまたはアルデヒドが用いられる。具体的には、ジイソプロピルケトン、および下記式(1)で示される分岐炭化水素基を有するケトンまたはアルデヒド、プロピオフェノン、ベンゾフェノン、ベンズアルデヒド、シクロヘキサンカルボキスアルデヒドなどの環状炭化水素基を有するケトンまたはアルデヒドが挙げられる。これらを併用することもできる。

【0032】

【化8】





(式中、R<sup>1</sup>：炭素数1～6のアルキル基

R<sup>2</sup>：メチル基またはエチル基

R<sup>3</sup>：水素原子、メチル基またはエチル基

R<sup>4</sup>：水素原子またはメチル基)

【0033】上記式(1)で示されるケトンまたはアルデヒドとしては、メチルトーブチルケトン(MTBK)、メチルイソプロピルケトン(MIBK)、ピバルアルデヒド(トリメチルアセトアルデヒド)、カルボニル基に分岐炭素が結合したイソブチルアルデヒド((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCHO)などが挙げられる。

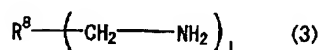
【0034】また上記ケチミン①は、分子内にC=N結合を2以上有するが、このようなケチミンは、通常分子内にアミノ基を2以上有するポリアミンを用いて得られる。このポリアミンから導かれるケチミン窒素のα位に、上記のような嵩高い基を有するケチミンを得るには、例えば2,5-ジメチル-2,5-ヘキサメチレンジアミン、メンセンジアミン、1,4-ビス(2-アミノ-2-メチルプロピル)ピペラジン、分子両末端のプロピレン分岐炭素にアミノ基が結合したPPG(例えばサンテクノケミカル社製ジェファーマインD230、ジェファーマインD400など)のポリアミンを用いることができる。

【0035】上記ケチミン①のうちでも、ケチミン炭素に嵩高い基が結合し、ケチミン窒素にメチレンが結合しているものは、前記特定構造のウレタンプレポリマー

(A)とともに用いることによって、特に貯蔵安定性と硬化性(硬化速度)との両方に優れた一液型硬化性組成物が得られるので好ましい。上記ケチミン窒素にメチレン基を導入するには、下記式(3)で示されるポリアミンを用いることができる。

【0036】

【化9】



(式中、R<sup>8</sup>：水素原子もしくは炭素数1～20の飽和鎖、不飽和鎖、飽和炭素環、不飽和炭素環(芳香環を含む)等からなる1価の炭化水素基

1：2～6)

【0037】上記式(3)で示されるポリアミンの具体例としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ヘキサメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、N-アミノエチルピペラジ

10

ン、1,2-ジアミノプロパン、イミノビスプロピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>(サンテクノケミカル社製ジェファーマインEDR148)などのアミン窒素にメチレン基が結合したポリエーテル骨格のジアミン、1,5-ジアミノ-2-メチルペンタン(デュボン・ジャパン社製MPMD)、メタキシレンジアミン(MXDA)、ポリアミドアミン(三和化学社製X2000)、イソホロンジアミン、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン(三菱ガス化学社製1,3BAC)、1-シクロヘキシルアミノ-3-アミノプロパン、3-アミノメチル-3,3,5-トリメチルシクロヘキシルアミン、ノルボルナン骨格のジアミン(三井東圧化学社製NBDA)などが挙げられる。これらの中でも、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン(1,3BAC)、ノルボルナンジアミン(NBDA)、メタキシレンジアミン(MXDA)、ジェファーマインEDR148(商品名)、ポリアミドアミンが好ましい。

【0038】上記のようなケチミン①のうちでも、好適な具体例として、メチルイソプロピルケトン(MIPK)またはメチルトーブチルケトン(MTBK)と、ジェファーマインEDR148(ポリエーテル骨格のジメチレンジアミン)とから得られるもの、メチルイソプロピルケトン(MIPK)またはメチルトーブチルケトン(MTBK)と、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン(1,3BAC)とから得られるもの、メチルイソプロピルケトン(MIPK)またはメチルトーブチルケトン(MTBK)と、ノルボルナン骨格のジメチレンジアミン(NBDA)とから得られるもの、メチルイソプロピルケトン(MIPK)またはメチルトーブチルケトン(MTBK)と、メタキシレンジアミン(MXDA)とから得られるもの、メチルイソプロピルケトン(MIPK)またはメチルトーブチルケトン(MTBK)と、ポリアミドアミン(X2000)とから得られるものなどが挙げられる。これらの中でも、特にMIPKまたはMTBKと、NBDAとから得られるもの、MIPKと1,3BACとから得られるものは、硬化性に非常に優れている。またMIPKまたはMTBKと、X2000とから得られるものは、湿潤面に対し優れた接着性を発現する。

【0039】またアルジミンとしては、ピバルアルデヒドと、ノルボルナンジアミン(NBDA)、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン(1,3BAC)またはジェファーマインEDR148、メタキシレンジアミン(MXDA)との組み合わせ；イソブチルアルデヒドと、ノルボルナンジアミン(NBDA)、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン(1,3BAC)またはジェファーマインEDR148、メタキシレンジアミン(MXDA)との組み合わせ；シクロヘキサンカルボクソアルデヒドと、ノルボルナンジアミン(NBDA)、1,3-

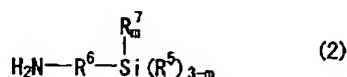
ビスアミノメチルシクロヘキサン(1, 3BAC)またはジェファーマミンEDR148、メタキシリレンジアミン(MXDA)との組み合わせなどから得られるものが好ましい。

【0040】上記のようなケチミン①は、ケトンまたはアルデヒドとポリアミンとを無溶媒下、あるいはベンゼン、トルエン、キシレン等の溶媒存在下、加熱還流させ、脱離してくる水を共沸により除きながら反応させることにより得ることができる。

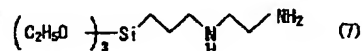
【0041】ケチミン②は、下記式(2)で示されるアミノアルコキシシランから導かれる珪素含有ケチミンである。このケチミンでは、前記嵩高い基は、ケチミン炭素の $\alpha$ 位、すなわちケトンまたはアルデヒドから導かれ、この部分の態様は前記ケチミン①と同じである。

【0042】

【化10】



【0043】式(2)中、 $\text{R}^5$ は炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、または1価のシロキサン誘導体である。炭素数1~6のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基等を；炭素数1~6のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、\*



【0046】上記のようなアミノアルコキシシランは、カルボニル基の $\alpha$ 位に嵩高い基を有するケトンまたはアルデヒドと、容易にケチミン結合を形成することができ、またこれにより得られる珪素含有ケチミンは、加水分解も容易で硬化性に優れ、かつ、貯蔵安定性に優れることから特に好ましい。

【0047】ケチミン②は、上記アミノアルコキシシランと、前記嵩高い基を有するケトンまたはアルデヒドとの脱水反応により得られ、アミノアルコキシシランと、ケトンまたはアルデヒドとを、等モルずつ、もしくはアミノ基に対してケトンまたはアルデヒド過剰(通常1.2倍当量以上)で、加熱攪拌することにより得られる。反応温度は50~150℃、好ましくは70~110℃、反応時間は2~24時間、好ましくは2~5時間である。このようにして得られる珪素含有ケチミンは、下記式(12)により表される。

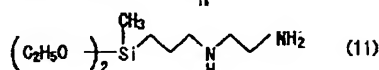
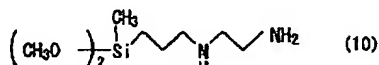
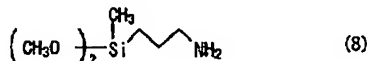
【0048】

\*プロポキシ基等を；1価のシロキサン誘導体としては、シリルオキシ基等を好ましく挙げることができる。これらの中でも、メトキシ基、エトキシ基がより好ましい。 $\text{R}^6$ は窒素原子を含んでもよい2価の炭化水素基であり、炭素数は好ましくは1~6である。窒素原子を含まない2価の炭化水素基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等を；窒素原子を含む2価の炭化水素基としては、上記窒素原子を含まない2価の炭化水素基に例示される炭化水素基中に二級アミノ基を有する基を好ましく挙げることができる。これらの中でも、式(2)中のアミノ基に、メチレン基が結合しているものがより好ましく、プロピレン基、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{NHC}_3\text{H}_7$ 基がさらに好ましい。 $\text{R}^7$ はアルコキシ基であり、好ましくは炭素数1~6のアルコキシ基、より好ましくは、メトキシ基、エトキシ基である。 $m$ は1、2または3である。

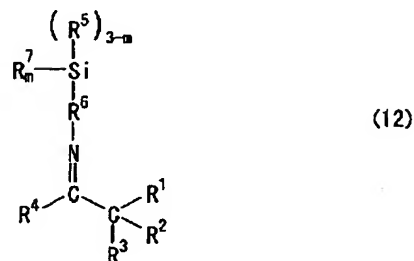
【0044】上記式(2)で示されるアミノアルコキシシランとしては、下記式(4)~(11)に示す化合物を例示することができる。これらの中でも、式(4)~(7)に示す化合物が好ましい。なお式(4)~(7)に示す化合物は、汎用のシランカップリング剤として知られている。

【0045】

【化11】



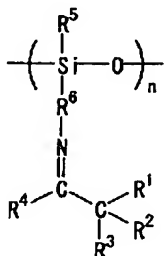
【化12】



式(12)中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ は、式(1)中の $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ と同義であり、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $m$ は、式(2)中の $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $m$ と同義である。

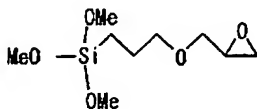
【0049】またケチミン②は、上記珪素含有ケチミンの重縮合体であってもよい。この重縮合体は、前記(12)に示す珪素含有ケチミンが、アミノアルコキシシランと、ケトンまたはアルデヒドとの脱水反応により脱離

【化 1 3】



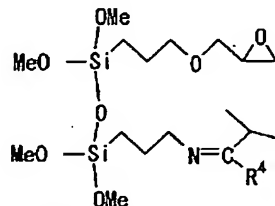
(13)

【化 1 4】



10

40 【化 1 5】



(14)

(R<sup>4</sup> : 水素原子またはメチル基)

50

る構造を有している。メチルイソブチルケトン (MIBK)、メチルエチルケトン (MEK) などのケトンと、アミノ基にメチレン基が結合したアミンとから得られる従来公知のケチミンでは、ケチミン窒素が剥き出しになっているため、強い塩基性を示す。したがってケチミンとイソシアネート化合物とをブレンドした一液型組成物は、貯蔵中にゲル化が進行する等、貯蔵安定性に問題があった。

【0060】これに対して本発明で用いられるケチミンは、ケチミン窒素の近傍に、あるいは該窒素に直接結合した嵩高い基を有しており、ケチミン窒素は置換基で保護され、すなわち立体障害により、その塩基性は大幅に弱められており、優れた貯蔵安定性を発現する。しかも本発明で用いられるケチミンは、使用時には、空気中の湿気と接触することにより、ケチミン窒素は容易に活性アミンとなり、優れた硬化性を発現する。

#### 【0061】(C) エポキシ樹脂

また本発明に係る一液型湿気硬化性樹脂組成物は、エポキシ樹脂を含んでいる。エポキシ樹脂は、エポキシ基を1分子中に2個以上持つポリエポキシ化合物であれば特に限定されない。たとえばビスフェノールAのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂及びその誘導体、グリセリンのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ポリアルキレンオキサイドのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、フェノールノボラックのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ダイマー酸のグリシジルエステル型エポキシ樹脂、ビスフェノールFのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂等が挙げられる。上記エポキシ樹脂を含有することにより、本発明の組成物の硬化速度をより速くし、接着性を向上させることができる。

【0062】上記例示したエポキシ樹脂のうちでも、分子内に水酸基を有するエポキシ樹脂が好ましい。水酸基は、ウレタンプレポリマーのNCO基と相互作用すると考えられ、水酸基を有することにより貯蔵中のウレタンプレポリマーの反応性を抑制でき、貯蔵安定性が高められる。このNCO基と水酸基との相互作用は弱いいため、使用時の硬化時間の遅れが生じるなどの影響はなく、常温で容易に硬化できる。本発明に用いられる水酸基を有するエポキシ樹脂の具体例としては、例えば、前述のビスフェノール骨格もしくはポリアルキレンオキサイドのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂などが挙げられる。エポキシ樹脂(C)の含有量は、得られる組成物の硬化速度、硬化後の組成物の硬さ、圧縮・引張強度等により適宜決定することができる。

【0063】上記のような(A)ウレタンプレポリマーと、(B)ケチミンと、(C)エポキシ樹脂とから一液型湿気硬化性組成物を得る際には、(A)および(B)成分中の官能基の当量比(ウレタンプレポリマー(A)中のイソシアネート基)/(ケチミン(B)中のケチミン結合C=N)が、0.1~2.0となるように用いる

ことが好ましく、さらに0.5~1.5であるのがより好ましい。この量比であれば、貯蔵安定性および硬化性のいずれも良好な組成物を得ることができる。また、エポキシ樹脂(C)は、(A)ウレタンプレポリマー100重量部に対し、5~50重量部が好ましく、10~30重量部がより好ましい。

【0064】以上のように、本発明の組成物は貯蔵安定性に非常に優れているが、該組成物が空気と接触すると、湿気である水分子は小さいため置換基の立体障害を受けることなく容易にケチミン窒素を攻撃し、加水分解が容易に進行する。したがって本発明に係る一液型湿気硬化性樹脂組成物の硬化時間は速い。これまで一液型湿気硬化性樹脂組成物としては、接着性や硬化性を重視する場合に架橋密度が高いことが好ましく、トリオールとイソシアネート化合物とから導かれる3官能型ウレタンプレポリマーを使用するのが有効であった。ところがこの場合、貯蔵安定性の観点からイソシアネート基の近傍に立体障害性の基を有するイソシアネート化合物を用いる必要があり、そのため組成物の粘性が高くなる傾向があった。そのため、特に土木、建築、建材分野のシーリング材や接着剤、コーキング剤などの特に低粘度であることが要求される用途に好適な一液型の樹脂組成物が望まれていた。本発明ではかかる課題に対し、3官能型ウレタンプレポリマーに代えて、2官能型ウレタンプレポリマーを用い、立体障害性のケチミンとエポキシ樹脂とを含むことにより、低粘度で、長時間貯蔵後の粘度上昇率が低く、しかも従来と変わらない硬化性を有する一液型湿気硬化性樹脂組成物が得られる。

【0065】本発明の一液型湿気硬化性組成物は、上記(A)、(B)および(C)に加えて、必要に応じて他の成分を含有していてもよく、例えば前述のシランカップリング剤を含有していてもよい。シランカップリング剤の添加により、一液型湿気硬化性樹脂組成物の貯蔵安定性および硬化速度に加えて、湿潤面に対する接着性を向上させることができる。前記シランカップリング剤のうちでも、トリメトキシビニルシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランが、特に湿潤面への接着性を向上させる効果に優れ、さらに汎用化合物であることから好適に用いられる。これらのシランカップリング剤は、前述のようにケチミン②合成時に用いることもできるが、(A)、(B)ブレンド時に用いる場合には、(A)ウレタンプレポリマー100重量部に対し、0.1~20重量部、好ましくは0.5~10重量部の量比で用いることが望ましい。この量比で用いると、湿潤面に対する接着性が向上し、具体的に破断時の剪断応力が高く、母材(被接着材)の破壊率がほぼ100%となる硬化物を得ることができるので好ましい。

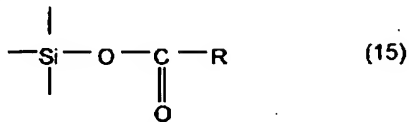
【0066】また本発明の一液型湿気硬化性樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲であれば、必要に応じてさらに他の成分を含有していてもよい。たとえば下

17

記式(15)で表されるシリルエステル基を有する化合物を含有してもよい。

【0067】

【化16】



【0068】式中、Rは、水素原子または炭素数1～20の1価の炭化水素基である。炭化水素基としては、具体的には、メチル基、エチル基、ビニル基、プロピル基、オクチル基、ラウリル基、パルミチル基、ステアリル基、アシル基、エイコシル基等の直鎖の炭化水素基；イソプロピル基、イソブチル基等の分岐した炭化水素基；ヘキサメチル基等の脂環式炭化水素基；フェニル基、ベンジル基等の芳香族基等を挙げることができる。Rとしては、貯蔵安定性および硬化反応の促進効果に優れるという理由から、炭素数1～17の1価の炭化水素基が特に好ましい。Rが水素原子では、貯蔵安定性にやや難が生じ、逆に炭素数18以上では、硬化反応の促進効果がやや低下するからである。

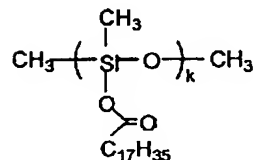
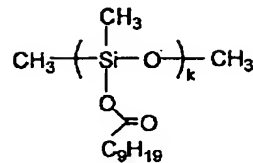
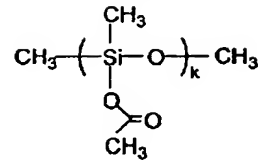
【0069】本発明で用いられるシリルエステル基を有する化合物は、シリルエステル基が上式(15)で表される化合物であれば、特に限定されず、シリルエステル基が主鎖中、主鎖末端、側鎖のいずれに含まれていても、また、1個あるいは2個以上含まれていてもよい。式(15)で表されるシリルエステル基が化合物中に2個以上含まれる場合は、1種類のみが含まれていてもよく、それぞれ異なってもよい。このようなシリルエステル基を有する化合物の主鎖は、主にSi-O結合からなる。主鎖は1種でも2種以上であってもよい。式

(15)で表されるシリルエステル基が主鎖中に含まれる場合は、シリルエステル基のSiが主鎖中のSiとなる。このようなシリルエステル基を有する化合物としては、具体的に、下記式で表される化合物を示すことができる。

【0070】

【化17】

18



【0071】上記式中、シリルエステル基の繰り返し単位数kは1以上の整数である。上述のシリルエステル基を有する化合物の製造方法としては、例えば、ポリ(メチルヒドロジェン)シロキサン等のSi-H基を有するポリヒドロジェンシロキサンと；蟻酸、ステアリン酸等の直鎖飽和脂肪酸、カプロレイン酸等の不飽和脂肪酸、安息香酸等の芳香族カルボン酸、ナフトエ酸等の脂環式カルボン酸等のカルボン酸類とを、あるいは上述のポリヒドロジェンシロキサンとアルケンとの共重合体と、上述のカルボン酸類とを、Pt、Ru等の第VIII族の遷移金属単体あるいはこれらの金属の塩化物等を触媒として脱水縮合することにより合成できる。

【0072】本発明に係る一液型硬化性樹脂組成物は、上記のようなシリルエステル基を有する化合物を含有することにより、貯蔵安定性を損なうことなく、硬化時間を短縮することができる。このような効果を得るためのシリルエステル基を有する化合物の好ましい含有量は、

(A) ウレタンプレポリマー100重量部に対し、0.05～10重量部であり、さらに0.1～8重量部であることが好ましい。

【0073】また本発明に係る一液型湿気硬化性樹脂組成物は、炭酸カルシウムを含有していてもよい。特に表面処理炭酸カルシウムを含有することにより、所望の粘度を得ることができるとともに、良好な初期チクソトロピー(揺変性)と貯蔵安定性を得ることができる。このような炭酸カルシウムとしては、脂肪酸、樹脂酸、あるいは脂肪酸エステルにより表面処理された従来公知の表面処理炭酸カルシウムを用いることができる。具体的には、脂肪酸で表面処理された炭酸カルシウムとして、カルファイン200(丸尾カルシウム社製)、ホワイトイン305(重質炭酸カルシウム、白石カルシウム社製)、脂肪酸エステルで表面処理された炭酸カルシウムとして、シーレッツ200(丸尾カルシウム社製)等が

好適に用いられる。

【0074】炭酸カルシウムは、適切な初期チクソ性および作業性を得るために、(A)ウレタンプレポリマー100重量部に対して30~200重量部、さらには50~150重量部の量で用いることが好ましい。なお200重量部を超えると、粘度が高くなりすぎる。

【0075】さらに本発明に係る一液型湿気硬化性樹脂組成物は、任意成分として、充填剤、可塑剤、チクソトロピー付与剤、顔料、染料、老化防止剤、酸化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、接着性付与剤、分散剤、溶剤などを含有していてもよい。

【0076】充填剤としては、各種形状の有機または無機のものがあり、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、沈降シリカ、粉碎シリカ、溶融シリカ；けいそう土；酸化鉄、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化バリウム、酸化マグネシウム；炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛；ろう石クレー、カオリクレー、焼成クレー；あるいはカーボンブラック、あるいはこれらの脂肪酸、樹脂酸、脂肪酸エステル処理物等を用いることができる。

【0077】可塑剤としては、ジオクチルフタレート(DOP)、ジブチルフタレート(DBP)；アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル；ジエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステル；オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチル；リン酸トリクレジル、リン酸トリオクチル；アジピン酸プロピレングリコールポリエステル、アジピン酸ブチレングリコールポリエステル等を用いることができる。

【0078】チクソトロピー付与剤としては、エアロジル(日本エアロジル(株)製)、ディスパロン(楠本化成(株)製)を、帯電防止剤としては、第4級アンモニウム塩、あるいはポリグリコール、エチレンオキサイド誘導体などの親水性化合物などを用いることができる。

【0079】顔料は、無機顔料および有機顔料のいずれでも両方でもよい。たとえば酸化チタン、酸化亜鉛、群青、ベンガラ、リトボン、鉛、カドミウム、鉄、コバルト、アルミニウム、塩酸塩、硫酸塩の無機顔料、アゾ顔料、銅フタロシアニン顔料などの有機顔料などを用いることができる。

【0080】老化防止剤としては、ヒンダードフェノール系化合物などが挙げられる。酸化防止剤としては、ブチルヒドロキシトルエン(BHT)、ブチルヒドロキシアニソール(BHA)などが挙げられる。難燃剤としては、クロロアルキルホスフェート、ジメチル・メチルホスホネート、臭素・リン化合物、アンモニウムポリホスフェート、ネオペンチルプロマイドポリエーテル、臭素化ポリエーテルなどが挙げられる。接着性付与剤としては、テルペン樹脂、フェノール樹脂、テルペンフェノール樹脂、ロジン樹脂、キシレン樹脂などが挙げられる。上記各成分は適宜に組合わせて併用してもよい。

【0081】上記のような各成分から一液型湿気硬化性

樹脂組成物を製造する方法は特に限定されず、好ましくは上記各成分を、減圧下あるいは窒素などの不活性ガス雰囲気下で、混合ミキサー等の攪拌装置を用いて十分に混練し、均一に分散させることが好ましい。得られた一液型湿気硬化性樹脂組成物は、密閉容器中で貯蔵され、使用時に空気中の湿気により常温で硬化物を得ることができる。

【0082】

【実施例】次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

＜ウレタンプレポリマーの合成＞

(1) 2官能型ウレタンプレポリマーAの合成

TDI-80/20(2, 4-TDI/2, 6-TDI=80/20(重量比)、三井東圧化学社製)と、PPG(エクセノール3020、旭硝子社製、分子量3000)とを、NCO/OH=1.9のモル比となる量で用いて、スズ触媒の存在下で、80℃で8時間、攪拌しながら反応させて2官能型ウレタンプレポリマーAを得た。

【0083】(2) 2官能型ウレタンプレポリマーBの合成

XDI(武田薬品工業社製)と、PPG(エクセノール3020、旭硝子社製、分子量3000)とを、NCO/OH=1.9のモル比となる量で用いて、スズ触媒の存在下で、80℃で10時間、攪拌しながら反応させて2官能型ウレタンプレポリマーBを得た。

【0084】(3) 3官能型ウレタンプレポリマーCの合成

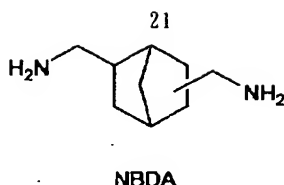
TDI-80/20(2, 4-TDI/2, 6-TDI=80/20(重量比)、三井東圧化学社製)と、トリオールとして、PPG(エクセノール5030、旭硝子社製、分子量5000)とを、NCO/OH=1.9のモル比となる量で用いて、スズ触媒の存在下で、80℃で12時間、攪拌しながら反応させて3官能型ウレタンプレポリマーCを得た。

【0085】＜ケチミンまたはアルジミンの合成＞

合成例1 ケチミンの合成

アミンとして以下に示すノルボルナン骨格のジアミン(NBDA；三井東圧化学社製)100g、およびこの1.5倍当量のメチルイソプロピルケトン(MIPK)200gを、トルエン200gとともにフラスコに入れ、生成する水を共沸により除きながら20時間反応を続け、ケチミン(黄色透明液体、収量184g、収率98%)を得た。

【化18】



## 【0086】合成例2 アルジミンの合成

上記ノルボルナン骨格ジアミン (NBDA; 三井東圧化学社製) 100g とトルエン 200g とを混合し、これにイソブチルアルデヒド 140g をゆっくり滴下した。滴下終了後、室温にて 2 時間攪拌した後、140℃にて 5 時間還流した。反応終了後、トルエンと過剰のイソブチルアルデヒドを減圧除去し、目的とするアルジミン (無色透明液体、収量 165.4g、収率 98%) を得た。

## 【0087】実施例 1

得られたケチミン、2 官能型ウレタンプレポリマー A、分子内に水酸基を有するビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (アデカレジン、EP-4100E、旭電化工業社製、エポキシ当量 190)、炭酸カルシウム (シーレッツ 200、丸尾カルシウム社製) を、第 1 表に示す量比で混合して得られる組成物の硬化性 (タックフリータイム) と貯蔵安定性 (粘度上昇率) を以下のように評価した。結果を第 1 表に示す。

## 【0088】①タックフリータイム

20℃、湿度 55% の条件下において、成分 (A)、(B)、(C) および炭酸カルシウムを混合した後、樹\*

第 1 表

(重量部)

	実 施 例				比較例
	1	2	3	4	
2 官能型ウレタンプレポリマー A 2 官能型ウレタンプレポリマー B 3 官能型ウレタンプレポリマー C	80	80	70	80	80
ビスフェノール A 型エポキシ樹脂	20	20	30	20	20
ケチミン (MIPK, NBDA) アコジミン (イソブチルアルデヒド, NBDA)	7	7	10	6	7
炭酸カルシウム	100	100	100	100	100
<物性評価>					
①硬化性 (タックフリータイム)/hr	1.5	1.8	1.8	1.5	1.6
②粘度上昇率 (倍)	1.1	1.1	1.1	1.1	3.6

3 官能型ウレタンプレポリマーを用いた比較例 1 に対し、本発明の組成物は粘度上昇率が著しく低く、しかも反応性の高い 3 官能型ウレタンプレポリマーを用いた場合と同程度の硬化性を保持している。

\* 脂組成物の表面を指で押さえても樹脂組成物が指に付かなくなるまでにかかった時間 (hr) で示す。

## ②粘度上昇率

密閉容器中、樹脂組成物を調製後、20℃で 1 日、次いで 70℃で 1 日貯蔵した後の樹脂組成物の粘度を測定し、該 70℃で 1 日貯蔵後の粘度を、該 20℃で 1 日貯蔵後の粘度で割った値。

## 【0089】実施例 2

2 官能型ウレタンプレポリマー A に代えて、2 官能型ウレタンプレポリマー B を用いたことを除いては、実施例 1 と同様にして樹脂組成物を評価した。

## 【0090】実施例 3

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂と 2 官能型ウレタンプレポリマーの量比を変え、ケチミンの添加量を増やしたことを除いては、実施例 1 と同様にして樹脂組成物を評価した。

## 【0091】実施例 4

ケチミンに代えて、アルジミンを用いたことを除いては、実施例 1 と同様にして樹脂組成物を評価した。

## 【0092】比較例 1

2 官能型ウレタンプレポリマー A に代えて、3 官能型ウレタンプレポリマー C を用いたことを除いては、実施例 1 と同様にして樹脂組成物を評価した。以上、実施例 2 ~ 4、比較例 1 の評価結果を第 1 表に合わせて示す。

## 【0093】

## 【表 1】

る土木、建築分野のシーリング材や接着剤、コーキング剤に好適な、貯蔵安定性に優れた一液型硬化性樹脂組成物を得ることができる。この樹脂組成物は、本発明のケ\*

\*チミン(B)を用いることにより、貯蔵安定性を損うことなく、従来の3官能型ウレタンプレポリマーを用いた場合と同等の硬化性が得られる。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4H017 AA31 AB03 AB05 AB08 AC05  
AD05 AD06 AE03  
4J034 BA03 CA04 DA10 DC02 DC50  
DF01 DG01 DK02 HA01 HC03  
HC12 HC13 HC22 JA41 JA42  
KA01 KB02 KB04 KD11 KE02  
KE03 QB12 QB15 QD03 RA08